

[First Hit](#)   [Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L2: Entry 2 of 2

File: DWPI

May 4, 1982

DERWENT-ACC-NO: 1982-47306E

DERWENT-WEEK: 198223

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Calcium oxide contg. graphite casting nozzle mfr. - by moulding mixt. of graphite powder, ceramic, refractory aggregate powder contg. aluminium, and organic binder, and firing

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

KUROSAKI REFRACTORIES CO

CODE

KURR

PRIORITY-DATA: 1980JP-0148179 (October 24, 1980)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 57071860 A</a>	May 4, 1982		005	
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 86044836 B</a>	October 4, 1986		000	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 57071860A	October 24, 1980	1980JP-0148179	

INT-CL (IPC): B22D 11/10; B22D 41/08; C04B 35/02; C04B 41/82

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57071860A

BASIC-ABSTRACT:

Casting nozzle is prepd. by (i) forming a mixed powder of 20-75% CaO, graphite powder 10-50%, other pottery material contg. sintered calcia, electrically fused calcia or CaO component, and refractory aggregate powder (1-15%, of which is metallic Al powder); (ii) adding and mixing organic binder (e.g. phenol resin modified with alkylene carbonate(s) into the mixed powder; (iii) moulding the mixt. into a desired form; and (iv) firing it in a non-oxidising atmos.

Pref. graphite is e.g. natural flaky graphite. Paraffin of softening point above 40 deg.C can be used as the org. binder.

The nozzle can be used esp. for steel which contains large amts. of Al and is apt to cause clogging of the nozzle. The deposition of alumina, causing nozzle clogging, can be prevented.

TITLE-TERMS: CALCIUM OXIDE CONTAIN GRAPHITE CAST NOZZLE MANUFACTURE MOULD MIXTURE  
GRAPHITE POWDER CERAMIC REFRACTORY AGGREGATE POWDER CONTAIN ALUMINIUM ORGANIC BIND  
FIRE

DERWENT-CLASS: L02 M22 P53

CPI-CODES: L02-E04; L02-E07; M22-G03G1;

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-71860

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和57年(1982)5月4日

C 04 B 35/02

6375-4G

B 22 D 11/10

1 0 2

7518-4E

41/08

7727-4E

C 04 B. 35/54

7412-4G

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ CaO含有黒鉛質鑄造用ノズル

⑯ 発明者 金子俊明

北九州市八幡西区西鳴水2-1

-19清和寮

⑰ 特 願 昭55-148179

⑱ 出 願 昭55(1980)10月24日

⑲ 出 願 人 黒崎窯業株式会社

⑳ 発 明 者 鹿野弘

北九州市八幡西区東浜町1番1

北九州市八幡西区日吉台3丁目

号

24-6

㉑ 代 理 人 弁理士 清水猛

## 明 細 書

## 1 発明の名称

CaO含有黒鉛質鑄造用ノズル

## 2 特許請求の範囲

1 黒鉛粉末10～50%、焼結カルシア、電融カルシアまたはCaO成分を含む他の窯業用原料と、残部が耐火性骨材粉からなる混合粉で特にCaO成分が20～75%であるような上記混合粉を調製し、これに有機質バインダーを添加混合し、適宜形状に成形した後、非酸化性雰囲気中で焼成してなることを特徴とするCaO含有黒鉛質鑄造用ノズル。

2 耐火性骨材粉の一部1～15%が金属アルミニウム粉末である特許請求の範囲第1項記載のCaO含有黒鉛質鑄造用ノズル。

3 有機質バインダーがアルキレンカーボネートの1種あるいはその混合物で変性したフェノール類樹脂である特許請求の範囲第1項記載のCaO含有黒鉛質鑄造用ノズル。

4 有機質バインダーが親水性の強い軟化点が

40℃以上のパラフィンである特許請求の範囲第

1項記載のCaO含有黒鉛質鑄造用ノズル。

## 3 発明の詳細な説明

本発明は、鋼の連続鑄造用ノズル、特にALを多く含有するノズル閉塞を起こしやすい鋼種に使用するノズルとして有効なCaO含有黒鉛質鑄造用ノズルに関するものである。

鋼の連続鑄造用ノズルとしては、取鍋-タンデイツシュ間を結ぶロングノズル、タンデイツシュ-モールド間のタンデイツシュノズルおよび浸漬ノズルが挙げられるが、特に長尺のロングノズル、浸漬ノズルについては、(1)耐スポーリング性、(2)耐摩耗性、(3)耐食性の点から、アルミナー黒鉛質が優れており、現在ではこのアルミナー黒鉛質が主に使用されている。このアルミナー黒鉛質ノズルは、高強度、高耐食性を有するアルミナ粒と耐スポーリング性に優れた黒鉛を組み合わせることにより、上記(1)、(2)、(3)の性質を満足するものであるが、この材質の欠点として、特にALを多く含む鋼種に対しては、鋼中のALが酸化されて $Al_2O_3$

となり、耐火物壁に析出し、これが進行して、いわゆるノズル閉塞を起こしやすいということが挙げられる。

このような連鑄用ノズルの閉塞については多くの報告があり、また、そのメカニズムに対する説明も多くあるが、ノズル閉塞自体に、扱う鋼種、操業条件の違いにより種々のものがあるため、完全な説明はなされていないのが現状である。しかしながら、一般的にはアルミニウムを多く含有するキルド鋼において、鋼中の $Al$ が酸化されてアルミナになり、溶鋼流のスピードの遅い耐火物壁で析出凝固し、急激に成長してノズルをつまらせるものであると考えられている。この場合、ノズル孔内を流れている溶鋼流が比較のおだやかなときは、ノズル断面の中心部付近の流速が一番速く、反対にノズル壁に近い所では、壁の抵抗により流れは遅くなっている。一般には流体の粘度が上がると、この流れの遅い領域が広くなる。

一方、付着するアルミナ粒についてであるが、これは鋼中に溶けている $Al$ が酸化によつてアルミ

- 3 -

このようなアルミナ析出によるノズルの閉塞現象に対し、種々の方策が試みられている。例えば、材質面では、ノズルの狭縮に対して耐火物を溶損させてやることで対処し、現状の $Al_2O_3$ -黒鉛質ノズルのシリカ含有量を増やしたものがある。また、構造面での改良では、ノズルの内壁から不活性ガスを吹き込み、前述したノズル壁近傍の溶鋼を動かしてやることにより、アルミナの析出も防いでやるものがある。これらは一応の効果は得られているものの、異常溶損の問題あるいは溶鋼の非金属介在物の問題を考えた場合、根本的な解決には至っていない。

本発明は、耐火性骨材に $CaO$ を含有する原料を使用することに着目し、上記のような問題を解消し、さらに鋼の精浄化にも効果のある連鑄用ノズル材質を提供するものである。 $CaO$ については、特徴として次のようなことが挙げられる。まず、(1) $CaO$ は特殊な成分を除けば、 $CaO$ と他の成分との液相生成温度は溶鋼の凝固温度( $\approx 1500^\circ C$ )よりかなり低く、さらに $CaO$ 含有非金属介在物は

- 5 -

ナとなつたものが主体であると考えられるが、ノズル孔の中心部付近では溶鋼の流速も大きく、合体して成長するようなことはない。問題はノズル壁に近い部分で、この部分では前述したように溶鋼流のスピードが遅くなつており、アルミナの微粒子は、この領域で溶鋼中に懸濁した状態で存在するものと考えられる。このように高融点( $2050^\circ C$ )のアルミナ微粒子が鋼中に浮遊した状態は、みかけの粘性がかなり高くなつており、この効果もあつて、壁近傍ではさらに流速は遅くなっている。このような条件下でアルミナの微粒子はノズル壁に付着し、他の粒子と合体成長して大きくなり、溶鋼流の抵抗により脱落するというをくり返していると考えられるが、一定以上のアルミナの濃度を超え、または溶鋼流の速度がある決まった速度より低下すると、ノズル壁のアルミナが大きく成長し、孔を絞るとともに溶鋼の流速の低下をもたらし、さらに多くのアルミナ粒が付着、焼結して、急激な孔径の狭縮を生じ飼込不能になるものと考えられる。

- 4 -

浮上しやすく、かつ、前述したように液相であるため、れんが表面でビルドアップし難い。また、(2)スラグ成分( $Fe-Oxide$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ )と良く反応する。

以上のことから、 $CaO$ 含有連鑄用ノズルの内壁では、析出したアルミナはすみやかにノズル材質中の $CaO$ 成分と反応し、液相となる。すなわち、耐火物壁でアルミナが成長し、ノズル狭縮を起すことが少ない。特に前述のアルミナ微粒子が溶鋼中に懸濁している状態と比較すると、はるかに液の粘性が低く、したがつて、溶鋼流速の遅くなる領域も極く限られた部分になり、ノズル狭縮の可能性はさらに少くなるわけである。また、生成された $CaO-Al_2O_3$ 系物質は浮上しやすく、ノズルから洗い流された後は、溶鋼上面のスラグまたはパウダーと速やかに反応してスラグ中に吸収される。すなわち、非金属介在物となりにくく、鋼の性質も著しく向上させる。

このように材質中に適当な量の $CaO$ 成分を含有させることは大きな効果があるわけであるが、

- 6 -

CaO原料の欠点として、(3)熱膨脹が大きく、 $Al_2O_3$ が1000℃で約0.8%の膨脹であるのに対し、焼結カルシア原料では約1.3%と大きい。このため不均一な温度分布を生ずるような加熱を受けると、材料内部に大きな熱応力を発生し、連鋳用ノズルのようなものには適用しにくい。また、(4)CaOは常温でも水と激しく反応して消化しやすく、貯蔵等に細心の注意を必要とする。以上2つが連鋳用ノズル材質とするための大きな障害であつた。しかしながら、(3)の欠点については、耐熱衝撃性に特に優れた黒鉛を組み合せ、その割合を多くしてやることで解決される。また、(4)については、最近各種の特許が提出されているように、耐消化性にかなりすぐれたクリンカーが市販されており、梱包等に十分の処置をしてやれば、実用上全く問題はない。

本発明は、以上のようにCaO成分を含んだ耐火性骨材と黒鉛を組み合わせ、アルミナ析出によるノズル閉塞の非常に少ない連鋳用ノズルを提供することを最大の骨子とするものである。

- 7 -

配的になり、摩耗損傷が大きくなるので不適当である。

次にCaO成分を含有する窯業用原料としては、焼結カルシア、電融カルシアなどが代表的であるが、さらにドロマイトあるいはマグドロクリンカー、アルミナセメント等も使用できる。

本発明における混合粉は、前記CaO含有原料の1種あるいは2種以上と、黒鉛粉および残部が他の耐火性骨材粉から成るものであるが、この場合、上記混合粉中のCaO成分は、20%未満であると前述した耐孔閉塞の効果が十分発揮されず、75%を超えると耐熱衝撃性が低下するので実用上使用不可能であり、また通常の使用条件では、60%を超えると溶損が大きくなり問題があるので、望ましくは20~60%がよい。

次に有機質バインダーとしては、非酸化性雰囲気中で焼成後カーボンボンドを形成するものであれば使用可能であるが、通常、常温で可塑性があり、成形性の点で好適なものとしては、タールピッチあるいはフェノール樹脂、フラン樹脂等が便

- 9 -

本発明において、まず、黒鉛粉であるが、黒鉛には大きく分けて天然黒鉛と人工黒鉛があり、前者はさらに鱗状黒鉛、土状黒鉛に分けられる。鱗状黒鉛はソ連、中国、マダガスカル、北鮮、セイロン、スリランカ等が産地として有名で、各産地、鉱山ごとにその性質は少しずつ異なっているが、一般的に六方晶の層面の積み重なりが比較的規則正しく、結晶のよく発達した黒鉛であり、形状は鱗片状を呈する。また土状黒鉛は名前のとおり土状であり、鱗状黒鉛よりも結晶が小さく、また一般に不純物も多い。一方、後者の人工黒鉛としては、電極屑、熱分解黒鉛、特異なところでは鉄精錬過程で発生するキャッシュ黒鉛等がある。黒鉛としては以上のどれを使用してもかまわないが、耐食性、価格、品位、安定性、さらに耐熱衝撃性という機能を考えあわせると、天然の鱗状黒鉛が優れており、一般の窯業用原料として広く使用されており、この場合にも好ましい。この黒鉛粉末は、10%未満では前述した耐熱衝撃性の点で不十分であり、50%を超えると黒鉛の軟かい性質が支

- 8 -

利である。

前述したように、CaO含有原料はアルミナ等他の耐火性骨材と比べると熱膨脹が大きく、その欠点を補うために黒鉛粉の割合を多くしてやる必要がある。この場合、黒鉛は鱗片状を呈しているため成形性が悪く、また本来、酸化を除いては他の成分との反応性に乏しく、他の耐火性骨材と焼結してセラミックボンドを形成するようなこともないため、組織が悪くなり、十分な強度を有しない場合が多い。このため本発明の耐火性骨材の一部に代えて、金属アルミニウムを1~15%添加してやるのが効果的である。アルミニウムはCO、 $N_2$ 等非酸化性雰囲気中で焼成してやると、 $Al_2O_3$ 、 $AlN$ 等の高耐食性反応生成物を生成するとともに膨脹し、材質を緻密化する効果があり、さらにAlとして材質中に残ると、耐酸化性を著しく向上させる。また黒鉛あるいはバインダーの炭化物となじみが良く、これら粒間を埋めて強固なボンドを形成するため、熱間での強度が大きく改善される。本発明においてもAlの使用は効果的

- 10 -

である。

また有機質バインダーとしてフェノール系樹脂を使用することが好適であることは前に述べたが、熱硬化型のレゾール型樹脂あるいは熱可塑性ノラック型樹脂にヘキサメチレンテトラミン等の硬化剤を混合したものに適当な溶剤を加え、バインダーとして用いると、非酸化性雰囲気中で焼成されたときに3次元的ネットワークを形成した後に炭化過程に入るため、炭化収率が高くなり、焼成後の強度その他の性質が優れているが、この場合、溶剤が親水性であると、空気中の水分を吸収しやすく、当然のことであるが、CaOを含む骨材には不適当である。さらに上記のように加熱により硬化する場合、縮合水を放出するので、これもまた同様である。そこで、特にCaOを含有する材質に対して、特願昭53-71053の「塩基性耐火物の製造法」に示した方法に準じた方法を用いるのが効果的である。これについては詳しくは上記資料を参照してみればわかるが、特にアルキレンカーボネートの1種あるいはその混合物にて変性

-11-

であるが、粉砕によつて表面により活性の強い面が存在すると、耐消化性が著しく低下し、通常の梱包方法では不十分である。この欠点を解消するため、焼成後、前記ノズルにパラフィン類を含浸するのが効果的であるが、露出した上記消化性粒子を被覆する場合、まず、この含浸剤自体に吸湿性がなく、酸水性が大きいことが要求される。この点でパラフィン類は他の含浸剤と比較して優れており、さらにノズルが使用されるとき、芳香族環を持つ他の有機質含浸剤と比べ、加熱による発煙が少い利点がある。パラフィン類については、取扱いの点から常温では固体であることが望ましく、また加熱により容易に溶解することが含浸時に必要であるため、分子量は適当な範囲のものを使用するのが望ましい。

次に本発明の実施例を挙げて説明する。表に各実施例を示すが、実施例1と実施例4および比較例1のものを、浸漬ノズル実形状で各3本ずつ製作し、250 Ton容量の鍋から溶鋼を受けるタンディッシュの下部に装着し、実炉による試験を行

-13-

したフェノール類樹脂を使用することにより、CaOの消化に対し大きな効力を発揮するものである。

以上のように、素地の段階ではCaO成分を含有した粒子は、ほぼ完全に有機質バインダーによつて被覆されており、さらに気孔率は3~5%と低く、バインダー自体の水分および吸湿水をチェックしてやれば、空気中の水分と反応して消化することは殆んどないが、これが焼成後になると状況は大幅変わってくる。まず、通常バインダーに使用するタールビッチ、フェノール樹脂等の還元焼成後、残留炭素量は50%以下であり、約半分は炭化時に $H_2$ 、 $CH_4$ などになつて空气中へ揮発する。このため焼成後の気孔率は約13%以上となり、CaO成分を含有した粒子の空気に暴される面積の割合も増加する。本発明者らの検討によれば、十分高い温度で焼結されたクリンカーを使用すれば、この程度の水分では全く問題はないが、特に微粉域にCaO成分を含有する耐火粉末を使用する場合、これらは上記クリンカーの粉砕品を使用するわけ

-12-

つた。鋼種はすべて高アルミキルド鋼で目標4連鋼であつたが、比較例1のものは3本のうち2本が2ch目途中で吐出口径が拡大し、他のノズルに交換された。また実施例1のものは3本のうち2本がやはり吐出口の拡大で、2ch目途中で交換されたが、実施例4のものについては4ch問題なく完鋼された。また使用後、ノズルを縦に切断し孔内の様子を観察したが、特に異状な溶損は認められず、表面は非常になめらかで、勿論 $Al_2O_3$ の付着は認められなかつた。

-14-

実施例 (C<sub>3</sub>O 含有黒鉛質ノズル)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
材質	C <sub>3</sub> O-黒鉛質						
黒鉛粉	38	35	35	35	36	30	30
焼結カルシア	粗粒 25	25	25	25	—	—	—
中粒	10	—	—	—	—	—	—
微粉	22	—	—	—	—	—	—
マグドロクリンカー	粗粒	—	—	—	25	—	—
中粒	—	—	—	—	15	—	—
電融アルミナ	粗粒	—	—	—	—	—	30
中粒	—	10	10	10	5	10	10
微粉	—	22	12	12	10	25	25
熔融シリカ粉	粗粒	—	—	—	—	30	—
SIC	微粉	+3	+3	+3	+3	+3	+3
シリコン	粗粒	5	—	—	—	5	5
アルミニウム粉	微粉	—	10	10	10	—	—
ノボラック型(注1) フェノールレジジンA	+10	+10	+10	—	+10	+10	+10
B	—	—	—	+10	—	—	—
硬化剤	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
かさ比重	235	238	239	240	236	215	248
気孔率 (%)	15.8	15.5	14.8	15.0	14.0	14.2	15.5
圧縮強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	230	250	220	230	215	185	320
曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	51	82	80	78	75	60	105
熱間曲げ強さ 1400℃	67	95	145	139	121	73	85
(注2) スラグ浸漬	149	128	110	113	135	158	100
(注3) スポーリング性	5回でキレツ発生	5回でキレツ発生	6回でキレツ	6回でキレツ	5回でキレツ	10回でキレツ無し	3回目キレツ
(注4) 耐消化性 (%)	+0.58	+0.12	+0.15	+0.05	+0.08	—	—

焼成はすべて単独窯で行い、SIC煉瓦のマツフル内に詰め、間隙をコークスブリーズで埋め、マツフル内を850℃で10hrsキープし、還元焼成を行った。

(注1) フェノールレジジンAは通常のもの、Bは特許請求範囲3に記載した縮合水を放出しにくく、かつ吸湿性の小さいもの。

(注2) 高周波溶解炉に電解鉄と転炉スラグを入れ、1600℃で40分浸漬したときの電解鉄—スラグ界面の浸寸率、比較例2を10.0としたときの指数で表示。

(注3) 円心炉で1500℃に加熱後、水冷によるスポーリングのくり返し、キレツが発生した回数で表示。

(注4) 成形後すぐ150℃のドライヤーに入れ、24hrs Curingを行った後、空気中に放置し、10日後の膨脹率で表示。